

Natrium-Carboxymethylcellulose

(ein Beitrag zur Kenntnis der wässerigen Lösungen)

INAUGURAL-DISSERTATION

der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

GOTTFRIED DÜRIG

von Krauchtal

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 6. Juni 1950.

Der Dekan:
Prof. Dr. A. Mercier.

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung.

Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind von der
Stadt- und Hochschulbibliothek Bern erhältlich.

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1950



Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXXIII,
Fasciculus Quartus, 1950.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Allgemeiner Teil	1
Kapitel 1: Allgemeine Definitionen	1
a) Darstellung	1
b) Formulierung des Reaktionsmechanismus	2
c) Eigenschaften	4
d) Rheologie	6
e) Anwendungen	8
B. Spezieller Teil	10
Kapitel 2: Gleiche Eigenschaften der Bruttoprodukte	11
a) Die Reinigung	11
b) Verätherungsgrad	13
c) Bestimmungen der Substitutions-Stellen	20
d) Molekulare Eigenschaften der CMC	29
Kapitel 3: Unterschiede im Bruttoprodukt	41
a) Rheologie	41
b) Sol — Gel	51
c) Röntgendiagramme	56
Kapitel 4: Sol — Gel	58
a) Die Verätherung	59
b) Der Substitutions-Ort	61
c) Die Viskosität	63
d) Die Röntgenbilder	64
e) Die mikroskopischen Bilder	66
Kapitel 5: Dekristallisieren einer CMC	70
Kapitel 6: Übersicht und Zusammenfassung der Resultate	82
Literaturverzeichnis	90

Sur la structure des solutions aqueuses de carboxyméthylcellulose

Les multiples emplois que trouvent aujourd'hui les carboxyméthylcelluloses—cmc.—($C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2CO_2Na)_x$)¹⁾²⁾ peuvent donner quelque raison d'être à une étude sur la structure de leurs solutions aqueuses. Il apparaît à la lecture des brevets détaillant les modes de préparation³⁾ qu'il faudra prendre en considération de nombreux facteurs: nature de la cellulose⁴⁾, conditions de préparation⁵⁾, poids moléculaire⁶⁾, taux de substitution et répartition des substituants. On doit craindre pourtant de ne pas arriver à isoler ces différents facteurs avec une netteté suffisante.

Par un heureux hasard, nous avons été mis en possession de deux échantillons de cmc. préparés tous deux à partir de cellulose de bois et ne présentant que de petites différences dans les degrés de substitution et les degrés de polymérisation—D.P. Pourtant les solutions aqueuses de ces deux produits présentaient, à concentrations égales, des propriétés rhéologiques tout à fait différentes⁷⁾.

Pour chiffrer ces différences, nous avons préféré à la méthode conventionnelle de Höppler⁸⁾ la méthode employée par Jullander⁹⁾ pour l'étude de gels à base de nitrocellulose. En utilisant son appareil et sa technique de travail, on peut établir la courbe rhéologique donnant le gradient de vitesse en fonction du couple de cisaillement à condition d'admettre que l'espace compris entre le cylindre fixe et le cylindre mobile puisse être considéré comme infiniment étroit.

Il faut reconnaître que l'on ne tient aucun compte de la thixotropie de la solution.

Nous tenons à remercier ici MM. Berger & Prestat d'avoir bien voulu se charger de mener à bien ces mesures.

Il semblait tentant de rechercher sur ces deux échantillons la raison qui confère à leurs solutions aqueuses des propriétés aussi différentes. La fig. 1 montre qu'il s'agit bien de très grandes différences, ce qui nous incite à croire que le critère qui différencie nos deux échantillons doit être essentiel pour la caractérisation de n'importe quelle cmc.

¹⁾ Hollabaugh, Leland, Burt & Petersen, Ind. Eng. Chem. **37**, 943 (1945).

²⁾ A. C. Muhr, Chimia **2**, 242 (1948).

³⁾ Worden, Technology of Cellulose Ethers.

⁴⁾ B. F. 830102.

⁵⁾ Comparer par exemple D. R. P. 332203 et B. P. 469901.

⁶⁾ B. F. 825471.

⁷⁾ La fabrication de ces cmc. étant tenue secrète, il nous est malheureusement impossible de détailler leur mode de fabrication.

⁸⁾ F. Höppler, Chem. Zeitg. **66**, 160 (1942); Koll. Zeitschr. **98**, 348 (1942).

⁹⁾ I. Jullander, J. Polym. Sci. **3**, 804 (1948).

I.

Tout d'abord, il convenait de préciser dans quelle mesure nos deux échantillons étaient bien identiques.

Les produits industriels bruts sont toujours souillés de NaCl, souvent de NaHCO_3 , et sont très chargés d'humidité. Les produits destinés à nos mesures ont été extraits au méthanol contenant 10% d'eau en volume dans un appareil Soxhlet. Dans ces conditions, seules les emc. très fortement substituées (2–2,5 groupes carboxyméthyl par glucose) passent en solution avec les sels minéraux.

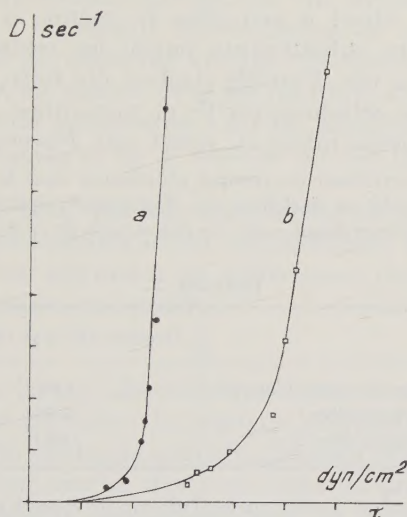


Fig. 1.

a) Echantillon 1.

b) Echantillon 2.

A.

Nous nous sommes attachés tout d'abord à comparer les compositions chimiques de nos deux échantillons.

1^o Dosage des chaînons uroniques dans la chaîne cellulosique. En utilisant la méthode de Lefèvre & Tollens¹⁾ transformée en micro-méthode par J. Meybeck & F. Kocher²⁾, on peut constater que nos produits ne contiennent que des traces d'acides uroniques.

2^o Dosage des groupes carboxyméthyl: cette étude, déjà poussée très loin par Sakurada³⁾ a été reprise par Eyler, Klug & Diephuis⁴⁾. Nous avons contrôlé nous-mêmes les méthodes proposées⁵⁾ et donné très nettement la préférence au dosage du groupe $\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ soit sous forme de Na_2SO_4 après minéralisation, soit, colorimétriquement, sous forme d'acide glycolique après hydrolyse sulfurique.

¹⁾ Lefèvre & Tollens, B. **40**, 4513 (1907).

²⁾ J. Meybeck & F. Kocher, communication privée.

³⁾ I. Sakurada, Z. Angew. Chem. **42**, 640 (1929).

⁴⁾ R. W. Eyler, E. D. Klug & F. Diephuis, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **19**, 24 (1947).

⁵⁾ G. Dürig, Thèse, Berne 1950.

Tableau 1.

N° de l'échantillon	Dosage du Na	Colorimétrie
1	0,69	0,65
2	0,68	0,67

Résultats exprimés en nombre de groupes carboxyméthyl par glucose.

3° Répartition des substituants. Le taux de substitution dans nos deux produits étant à peu près le même, il convenait de voir si la répartition des substituants parmi les restes glucoses était la même dans les deux cas. Pareille étude a été faite dans le cas de plusieurs autres éthers cellulosiques¹⁾²⁾ et nous nous sommes largement inspirés des techniques mises au point par *Purves*.

On peut tout d'abord doser les groupes glycoliques dans la chaîne cellulosique non hydrolysée par la méthode au periodate de *Malaprade*³⁾ appliquée par *Davidson*⁴⁾ au cas de la cellulose. En suivant exactement les indications de ce dernier auteur, nous avons obtenu:

Tableau 2.

	Groupe diol par chaînon
Cellulose de coton blanchie	1,04
cmc. échantillon 1	0,63
cmc. échantillon 2	0,65

On peut refaire le même dosage après avoir complètement hydrolysé la chaîne cellulosique. Nous avons opéré selon *Gordon, Wickham & Williams*⁵⁾ à cette différence près que nous avons laissé réagir l'acide sur la cellulose dans un tube scellé sous vide plutôt qu'à l'air libre. Comme le recommande *Purves*⁶⁾, il est indispensable de faire bouillir le contenu du tube, une fois l'hydrolyse terminée, avec 100 fois son volume d'eau. Et pourtant il reste toujours quelques flocons de substance insoluble. Comme on peut le voir au tableau 3, les résultats obtenus avec la cellulose ne sont pas parfaits. Il se peut qu'ils soient meilleurs pour les cmc., puisque l'hydrolyse a lieu constamment en phase homogène, mais nous n'en avons pas de preuve certaine. Nous avons obtenu:

Tableau 3.

	Moles HIO ₄ consommées par unité glucose
Glucose	5,05
Cellulose de coton blanchie	4,59
cmc. échantillon 1	4,15
cmc. échantillon 2	4,15

¹⁾ C. B. *Purves* & J. F. *Mahoney*, Am. Soc. **64**, 9, 15 (1942).

²⁾ *Sönnerskog*, Sv. Pappers Tidn. **51**, 50 (Chem. Abstr. **42**, 6531 (1948)).

³⁾ *Malaprade*, Bl. **43**, 683 (1928).

⁴⁾ *Davidson*, J. Text. Inst. **31**, 81 T (1940).

⁵⁾ *Gordon, Wickham & M. Williams*, Soc. **119**, T, 803 (1921).

⁶⁾ C. B. *Purves* & J. E. *Mahoney*, Am. Soc. **64**, 9, 15 (1942).

Les trois données expérimentales ainsi obtenues (taux de substitution, nombre de groupes glycols avant et après hydrolyse) ne suffisent pas pour calculer la répartition moyenne des substituants parmi les chaînons glucosidiques. Il faudrait pour cela disposer de sept mesures différentes. Nous avons pourtant constaté que même en tenant largement compte des erreurs d'expérience, il est impossible de concilier nos valeurs avec une répartition dans laquelle il n'y aurait jamais plus d'un substituant par glucose. La substitution serait donc très hétérogène et il existerait des chaînons di- ou peut-être même trisubstitués à côté de chaînons vierges. Ce résultat est un peu surprenant, mais il est en accord avec les résultats des recherches beaucoup plus poussées de *Sönnerskog*¹⁾ sur les méthylcelluloses.

Nous tenons à remercier ici M. R. *Schneider* qui s'est chargé de cette partie de notre étude.

Il semble donc bien que les caractéristiques chimiques des deux produits que nous examinons soient suffisamment voisines pour qu'on ne puisse guère leur attribuer les différences rhéologiques considérables qui ont été mises en lumière.

B.

Il convient dès lors de chercher une autre cause à ces différences. On peut se proposer d'évaluer le degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre moyen de chaînons anhydroglucoses liés chimiquement les uns aux autres, pour chacun des deux échantillons. Pour ce faire, il faut arriver à dissoudre moléculairement le produit, de façon que chaque particule indépendante de soluté soit constituée par une seule chaîne de restes anhydroglucoses liés chimiquement les uns aux autres, sans que deux ou plusieurs de ces chaînes puissent se réunir pour former une particule composée.

Pour des raisons qui vont apparaître au cours de cet exposé nous craignons de tels phénomènes d'association dans les solutions aqueuses de cmc. Nous avons donc préféré mettre en œuvre les moyens habituellement employés pour dissoudre moléculairement la cellulose. Nous nous sommes ainsi donné la possibilité de comparer les résultats des mesures faites sur nos produits avec ceux que donne la cellulose dans les mêmes conditions.

On sait que l'on peut nitrer la cellulose presque sans la dégrader en se servant d'un mélange soit phosphonitrique²⁾ soit acétonitrique³⁾ et que les nitrates de cellulose ainsi préparés sont moléculairement solubles dans l'acétone. Ces mélanges ne nitrent pourtant pas suffisamment les cmc. industrielles de degré de substitution 0,6 pour que les produits obtenus soient solubles dans l'acétone. Il a donc fallu recourir à la nitration à température ordinaire au moyen d'acide nitrique anhydre, comme ont fait *Henglein & Schneider* pour nitrer les pectines⁴⁾. Dans les nitrates de cmc. ainsi préparés, on a dosé les groupes

¹⁾ *Sönnerskog*, Sv. Pappers Tidn. **51**, 50 Chem. Abstr. **42**, 6531 (1948).

²⁾ *G. F. Davidson*, J. Text. Inst. **29**, 195 T (1938).

³⁾ Voir par exemple *G. Fleury & L. Brissaud*, C. r. **222**, 1051 (1946).

⁴⁾ *Henglein & Schneider*, B. **69**, 307 (1936).

carboxyméthyl colorimétriquement et les groupes nitrates par réduction en solution alcaline sur alliage de *Devarda*¹⁾.

Tableau 4.

	Fraction du nitrate obtenu insoluble dans l'acétone	Nombre de groupes substituants par reste glucose	
		OCH ₂ CO ₂ Na	ONO ₂
Echantillon 1	5%	0,65	1,31
Echantillon 2	10%	0,67	1,35

Les fractions insolubles dans l'acétone contiennent toutes les deux 1,17 groupe nitrate par reste glucose.

Sur les solutions acétoniques de nitrates de cmc. ainsi préparées, nous avons fait les mesures suivantes:

Tableau 5.

	Echantillon		n/c ^{a)}	VF 3 ²⁾	VF 120 ²⁾
	1	2			
Viscosité intrinsèque ^{b)}	0,11	0,12	0,25	0,08	0,20
Constante de diffusion $\times 10^7$ ^{c)} . .	10,4	9,8		12,1	5,4
Constante de sédimentation ^{d)} . .	7,7	8,6		8,3	12,0
Volume spécifique en solution . .	0,55	0,54		0,57	0,57

a) Il s'agit d'une nitrocellulose préparée selon³⁾ à partir d'un coton blanchi et dégradé.

b) Concentrations exprimées en grammes par litre.

c) Calculées selon la méthode des aires⁴⁾, concentration 4 g par litre.

d) Extrapolées à la concentration 0 et exprimées en unités *Svedberg*.

Nous tenons à remercier ici M. le professeur *The Svedberg* pour la généreuse hospitalité qu'il a accordée à l'un de nous et pour tous les moyens de travail qu'il a mis à notre disposition à l'Institut de Chimie Physique de l'Université d'Upsal, ainsi que le Dr *B. Rånby* pour son inépuisable complaisance et ses bien profitables suggestions.

Les données du tableau 5 permettent de calculer les poids moléculaires d'après la formule de *Svedberg*⁵⁾ et les degrés de polymérisation en s'aidant des résultats analytiques présentés au tableau 4. Finalement nous avons aussi calculé la constante K_m de la formule de *Staudinger*.

Tableau 6.

	Echantillon		VF 3	VF 120
	1	2		
Poids moléculaire	32160	38680	27800	91000
Degré de polymérisation DP . . .	115	137	103	337
$K_n \cdot 10^4$	9,6	9,1	6,9	7,0

¹⁾ Voir par exemple *F. Trombe, M. Foex & G. Champetier*, An. de Chimie [12] **4**, 784 (1949).

²⁾ Exemples tirés de la thèse de *I. Jullander*, Ark. Kem. **21A**, n° 8 (1945).

³⁾ *G. F. Davidson*, J. Text. Inst. **29**, 195 T (1938).

⁴⁾ *O. Lamm*, Thèse, Nov. Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. [4] **10**, 6 (1937).

⁵⁾ *The Svedberg & K. O. Pedersen*, Die Ultrazentrifuge.

On peut être frappé de constater des fluctuations importantes dans la valeur de K_m . Comme il s'agit ici de produits de D. P. voisins, on peut croire que ces fluctuations sont dues à des différences de polydispersité dans les différents produits.

Les chiffres du tableau 5 font ressortir une certaine analogie entre les nitrates de cellulose et de cmc., ce qui nous permet de supposer que, tout comme les nitrates de cellulose, les nitrates de cmc. sont moléculairement dispersés dans l'acétone.

Les nitrates de cmc. ne donnent pas de cendres à la calcination. On peut donc être assuré que les groupes carboxyméthyl s'y trouvent à l'état d'acide libre. Nous avons observé que si l'on neutralise partiellement ces groupes acides en solution acétonique au moyen de gaz ammoniac, il apparaît sur le diagramme de sédimentation une seconde composante qui a une constante de sédimentation de l'ordre de 18 à 20 u. Sv. (fig. 2; B). On peut supposer qu'il s'agit d'une association moléculaire pour laquelle apparemment les groupes carboxy ionisés jouent un rôle essentiel. Comme l'acétone est un solvant relativement peu ionisant et le groupe $-\text{CO}_2\text{H}$ un acide relativement faible, on peut supposer aussi que les molécules de nitrate d'acide cellulose-glycolique libre sont relativement peu ionisées, donc relativement peu associées. L'emploi de la formule de *Svedberg* est dès lors admissible et les chiffres du tableau 6 peuvent être considérés comme assez exacts.

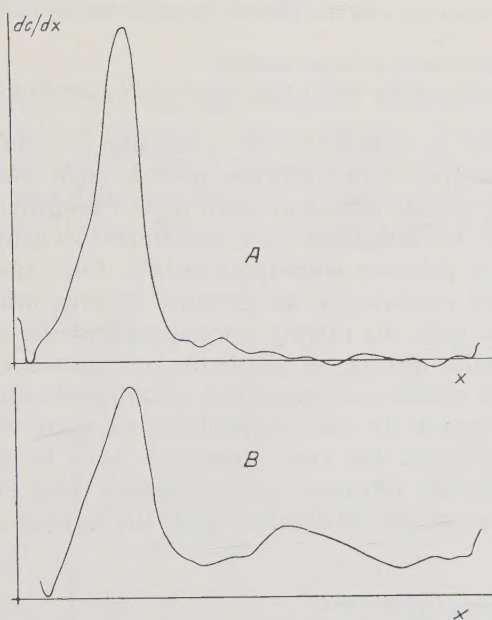


Fig. 2.

A) Produit non neutralisé.

B) Produit partiellement neutralisé.

On ne saurait nier que la technique de nitration que nous avons été obligés d'employer risque bien de causer une certaine dégradation des chaînes cellulosiques. Il était donc indiqué de recouper les résultats obtenus sur les nitrates par ceux que peut donner une technique de dissolution différente.

L'emploi de la solution d'hydroxyde de cuivre ammoniacal est lié à de sérieux inconvénients dus à l'attaque de la cellulose par l'oxygène. Il convient, pour faire des mesures valables, d'opérer en atmosphère inerte¹⁾. Mais on sait que la cellulose se dégrade notablement moins vite quand elle est dissoute dans une solution aqueuse d'hydroxyde de cuivre-éthylènediamine (cuen.)²⁾. Ce solvant est un peu moins efficace que le précédent en ce sens qu'il ne dissout qu'à peine le coton vierge, mais il se prête bien à la dissolution des celluloses dégradées et de nos cmc.

Sur ces solutions, on peut mesurer la viscosité intrinsèque selon la technique classique, et la constante de diffusion selon *Lamm*³⁾. Malheureusement, la solution est trop colorée pour que l'on y puisse mesurer la constante de sédimentation du soluté dans l'ultracentrifugeuse de *Svedberg*. Voici nos résultats:

Tableau 7.

	Echantillon		Coton dégradé ^{a)}
	1	2	
Viscosité intrinsèque ^{b)}	0,17	0,39	0,11
Constante de diffusion ^{c)}	0,42	0,20	

^{a)} Il s'agit du même coton qui a servi à préparer la nitrocellulose n/c dont il est question au tableau 5.

^{b)} Concentrations exprimées en grammes par litre.

^{c)} Calculées selon la méthode des aires³⁾. Concentration 10 g par litre.

En comparant les tableaux 5 et 7, colonne n/c, on remarque que la viscosité intrinsèque d'une cellulose dans le cuen. est grossièrement moitié de celle du nitrate correspondant dans l'acétone. On a constaté le même fait pour les celluloses dissoutes dans l'hydroxyde de cuivre ammoniacal et les nitrates correspondants⁴⁾. Pour les cmc. au contraire, la viscosité intrinsèque du produit dissous dans le cuen. est bien supérieure à celle du nitrate correspondant dissous dans l'acétone. Il est possible que cette anomalie soit due à une association marquée entre les chaînes cellulosiques, attribuable aux groupes carboxy ionisés. A l'appui de cette hypothèse, on peut observer que les constantes de diffusion des cmc. dissoutes dans le cuen. sont bien inférieures à celles des nitrates correspondants dans l'acétone quand toutes ces valeurs ont été recalculées pour un solvant ayant la viscosité de l'eau.

¹⁾ *N. Gralén*, Thèse, Upsala 1944.

²⁾ *V. Traube*, B. **54**, 3220 (1921); **55**, 1899 (1922); *J. Pinte*, Bull. Inst. Textile France **1948**, n° 7, 21.

³⁾ *O. Lamm*, Thèse, Nov. Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. [4] **10**, 6 (1937).

⁴⁾ *N. Gralén*, Thèse, Upsala 1944.

Tableau 8.

Constantes de diffusion recalculées pour l'eau			
Echantillon 1		Echantillon 2	
cuen. $1,06 \cdot 10^{-7}$	nitrate $3,3 \cdot 10^{-7}$	cuen. $0,51 \cdot 10^{-7}$	nitrate $3,2 \cdot 10^{-7}$

Les différences entre les viscosités intrinsèques et les constantes de diffusion dans le cuen et l'acétone sont beaucoup plus marquées dans le cas de l'échantillon 2. Un calcul élémentaire montre que le degré d'association de 2 serait à peu près le double de celui de l'échantillon 1. On en vient à admettre, pour l'échantillon 2, une nouvelle cause d'association en plus des liaisons par groupes carboxy ionisés.

C'est pourquoi nous n'avons pas jugé indiqué de faire des mesures de grandeurs moléculaires en solutions aqueuses.

Il semble donc que l'échantillon 2 ait un poids moléculaire supérieur de quelque 20 % à celui de l'échantillon 1. Cette différence semble pourtant trop petite pour expliquer les différences de comportement rhéologique constatées.

II.

La différence entre nos deux échantillons ne semblant pas résider dans la molécule même, il était naturel de la rechercher dans le mode d'aggrégation des molécules entre elles.

A.

Les produits solides ont été soumis à l'examen aux rayons X. Nous avons utilisé un appareil Micrometallix *Philips*, muni d'une anticathode de cuivre. La fig. 3 présente le schéma des diagrammes de rayons X de nos deux produits et, à titre comparatif, de la cellulose mercerisée I. Il apparaît que nos deux produits ont le même

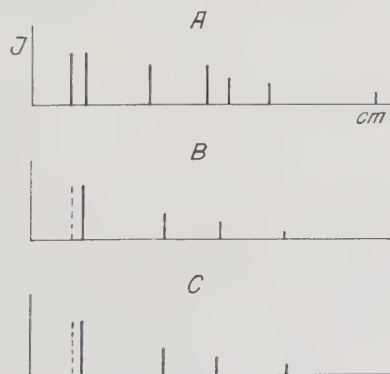


Fig. 3.

A) Cellulose mercerisée.

B) Echantillon 2.

C) Echantillon 1.

type de réseau, différent de celui de la cellulose mercerisée. L'échantillon 2 est beaucoup plus cristallisé que le 1. Cette différence demeure si on étudie des produits récupérés après dissolution.

On ne conçoit pas pourquoi, par précipitation de leurs solutions aqueuses, les deux produits prendraient une cristallinité aussi différente. Il faut admettre que cette cristallinité se conserve, au moins partiellement, à l'état dissous, c'est-à-dire qu'en soit-disant solution aqueuse, les chaînes cellulosiques restent, partiellement du moins, rangées parallèlement en cristallites formant des micelles.

B.

Par ailleurs, on peut constater que si les pâtes titrant 4% de substance sèche — comme celles que nous avons employées pour nos essais rhéologiques — sont stables, les solutions à 1 ou 2% abandonnent peu à peu une sorte de gel parfaitement transparent qui se rassemble au fond du récipient.

Nous avons réalisé de façon systématique la séparation du gel et du sol en opérant dans des solutions de NaCl 0,1-n. pour diminuer le gonflement de la fraction gel et en centrifugeant les solutions pour obtenir un gel compact facile à séparer par décantation.

Chaque fraction a été purifiée par le même procédé en répétant l'opération jusqu'à ce qu'on ne détecte plus de dépôt dans la partie sol, et pas de fraction soluble précipitable par l'acétone dans le gel¹⁾.

Les fractions existent dans nos deux produits dans les proportions suivantes:

Tableau 9.

	Echantillon	
	1	2
Fraction sol . .	65,7%	29,8%
Fraction gel . .	33,5%	69,6%

Nous avons vérifié que la solution de sol ne forme pas, peu à peu, de nouvelles portions de gel et que le gel ne se décompose pas en sol.

Ces expériences se sont poursuivies pendant plusieurs semaines. Pour empêcher les cmc. d'être détruites par des bactéries, nous avons additionné toutes nos solutions de m-crésol.

Pour chacun des deux échantillons à l'étude, les fractions sol et gel ont été analysées comme les produits bruts.

Tableau 10.

	Echantillon 1		Echantillon 2	
	Sol	Gel	Sol	Gel
Groupes carboxyméthyl par glucose .	0,80	0,67	0,81	0,53
Viscosité intrinsèque dans le cuen. . .	0,10	0,18	0,14	0,35
Groupes diol par glucose				
avant hydrolyse	0,54	0,67	0,54	0,65
après hydrolyse	4,07	3,62	4,23	3,87

¹⁾ G. Dürig, Thèse Berne 1950.

Il est extrêmement curieux de constater que dans l'un et l'autre cas, le gel pourtant moins substitué fournit après hydrolyse un moins grand nombre de groupes glycols attaquables par l'acide periodique. Il en faut conclure que dans le gel les substituants se trouvent préférentiellement placés dans la position 2 qui fournit à l'hydrolyse les carboxyméthylglucoses les plus pauvres en groupes glycols.

De plus, le diagramme de diffraction des rayons X révèle un taux de cristallinité beaucoup plus grand dans le gel que dans le sol, et dans les fractions du 2^e échantillon, une cristallinité supérieure à celle que l'on observe dans les fractions correspondantes de l'échantillon 1.

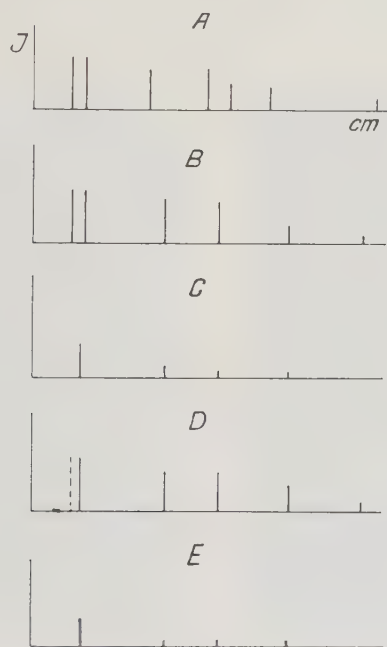


Fig. 4.

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| A. Cellulose mercerisée. | D. Echantillon 1 gel. |
| B. Echantillon 2 gel. | E. Echantillon 1 sol. |
| C. Echantillon 2 sol. | |

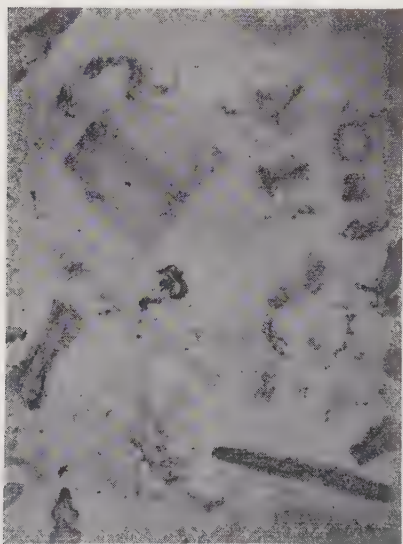
Nous devons à l'amabilité de M. J. Meybeck, directeur du Centre de Recherches Textiles de Mulhouse, la possibilité d'avoir pu prendre tous ces clichés à l'aide de l'appareillage dont il dispose, ce dont nous le remercions ici.

Un examen microscopique des «solutions» aqueuses des deux fractions de chacun de nos échantillons, similaire de celui qu'a fait Höppler¹⁾, apporte quelques renseignements supplémentaires. Les deux sols donnent des solutions dans lesquelles on ne voit absolument rien au microscope. Dans les pâtes préparées à partir des gels au

¹⁾ Höppler, Koll. Zeitschr. **98**, 348 (1942).

contraire, on découvre des débris de fibrilles cellulosiques dans une série d'états intermédiaires entre l'état naturel et la dissolution totale. Les fibrilles que l'on voit dans le gel n° 1 sont dans un état de désaggrégation beaucoup plus avancé que celles du gel n° 2.

On a ainsi la preuve visible que la carboxyméthylation n'a pas été poussée jusqu'à la dispersion complète de la cellulose en chaînes isolées. Les fibrilles en voie de désaggrégation seraient le premier stade de l'évolution; les aggrégats cristallins mis en évidence par les rayons X représenteraient le deuxième; ils existent encore dans une faible proportion dans les sols où l'on a constaté l'absence d'éléments visibles à structure végétale. La molécule isolée, sans doute associée à ses voisines par l'intermédiaire des groupes carboxyméthyl chargés, représenterait l'état ultime.



Gel n° 1.

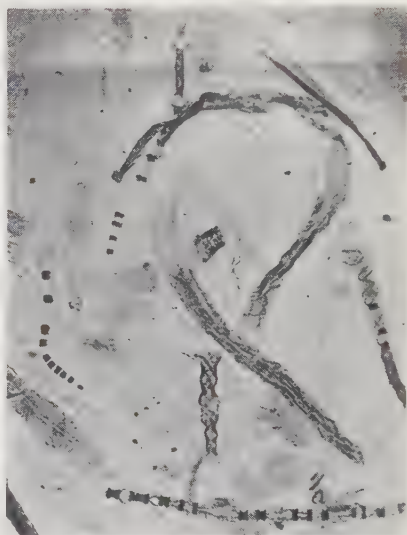


Fig. 5.

Gel n° 2.

Des micelles cellulosiques à caractère cristallin du même genre ont déjà été signalées par *Signer & Pfister*¹⁾ et ont même été isolées par *Rånby & Ribi*²⁾.

Nous pouvons maintenant penser que dans le cas où les molécules constitutantes sont à peu près semblables, c'est la quantité relative de gel qui conditionne les propriétés rhéologiques des emc. Le gel est constitué par un aggrégat de chaînes cellulosiques cristallisé, résidu de l'agencement des chaînes cellulosiques dans la cellulose native.

¹⁾ X. Pfister, Thèse, Berne 1949).

²⁾ B. Rånby & E. Ribi, Acta Chim. Scand. **3**, 649 (1949).

Il se peut que la deuxième cause d'association entre chaînes que l'on a supposé exister au § I B (tableau 8) soit un reste des forces liant les chaînes dans les cristallites. Le cuen, que l'on sait être un solvant médiocre de la cellulose ne pourrait ainsi pas dissoudre absolument tous les cristallites.

III.

Le schéma proposé explique les propriétés constatées dans une certaine mesure; on peut le confirmer par une voie indépendante.

On sait que la cellulose possède un certain nombre de solvants capables de la dissoudre moléculairement, telle la solution d'hydroxyde de cuivre ammoniacal¹⁾. Si l'on élimine le solvant, la cellulose reprécipite en ne reprenant qu'une faible cristallinité.

Nous avons donc dissous la cmc. n° 2 dans cette liqueur de *Schweitzer*. Une technique opératoire appropriée²⁾ permet de faire cette dissolution à l'abri de l'air, puis d'éliminer, toujours à l'abri de l'air, l'ammoniac par pompage et le cuivre par électrolyse. On compare alors le produit brut et le produit qui a subi ce traitement.

Tableau 11.

	Echantillon 2	
	brut	traité
Viscosité intrinsèque dans le cuen. . . .	0,37	0,35
Taux de substitution	0,66	0,66

Nous croyons pouvoir considérer le fait que la viscosité dans le cuen, n'a guère diminué comme une preuve d'une faible dégradation de la molécule de cellulose, bien que la viscosité ne soit pas une mesure directe du D. P. dans un solvant où l'association est aussi considérable.

On constate que le produit traité n'abandonne plus de gel.

Aux rayons X il ne présente plus qu'une faible cristallinité.

On a ainsi apporté la preuve que le gel est dû à une association cristalline de chaînes cellulosiques, association stable à l'eau, mais détruite par la liqueur de *Schweitzer*.

RÉSUMÉ.

Nous avons étudié deux carboxyméthylcelluloses ayant à peu près les mêmes caractéristiques moléculaires. Leur comportement rhéologique très différent s'explique par le fait qu'elles contiennent des proportions très différentes d'une fraction gonflant fortement dans l'eau mais insoluble. Cette fraction est partiellement cristallisée et garde encore dans une faible mesure, la structure végétale de la cellulose de départ.

C'est donc l'état micellaire qui caractérise les carboxyméthylcelluloses bien plutôt que les grandeurs moléculaires.

¹⁾ N. Gralén, Thèse Upsala (1944).

²⁾ G. Dürig, Thèse Berne (1950).

